УДК 66.081.3

ИЗУЧЕНИЕ ИЗОТЕРМ АДСОРБЦИИ ФТОРИДА ВОДОРОДА НА ГРАНУЛИРОВАННОМ ФТОРИДЕ ЛИТИЯ

Н.Ю. Кобзарь, А.Ю. Макасеев, В.А. Хохлов

Северская государственная технологическая академия
E-mail: secretary@ssti.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований процесса адсорбции фторида водорода на гранулированном фториде лития при давлении HF 1,33...33,25 кПа и температуре 293, 303, 313 К. Определен состав комплекса LiF·nHF, максимальная емкость LiF и уравнения изотерм адсорбции для указанных условий.

В технологии летучих фторидов (вольфрама, молибдена, плутония, урана, бора) возникает задача их очистки от сопутствующего фторида водорода. Для этого используют сорбенты, которые позволяют селективно извлекать из газового потока один из компонентов. Таким селективным сорбентом является фторид лития.

В настоящей работе рассматриваются экспериментальные данные, посвященные изучению свойств сорбента, в частности емкости гранулированного фторида лития по фториду водорода в зависимости от температуры и давления процесса. Результаты работы представлены в виде изотерм адсорбции, аппроксимированных с помощью уравнения Фрейндлиха.

Емкость сорбента на основе фторида лития по фториду водорода является важной характеристикой для процесса избирательной сорбции. Согласно литературным данным [1–3], в системе LiF-HF существует лишь моногидрофторид (бифторид) лития, который имеет стехиометрический состав LiF·HF и образован за счет межмолекулярной водородной связи Li-F...H-F. Эта связь приводит к образованию водороддифторид иона [F-H-F] и относится к разряду слабых водородных связей (энергия связи 24,8 кДж/моль) [2].

Для проведения исследований свойств гранулированного сорбента была создана лабораторная установка (рисунок), которая позволяла изучить процессы образования и разложения аддуктов взаимодействия HF с сорбентом методом гравиметрии в изотермических и изобарических условиях.

Для исследования изотерм сорбции применяли следующую методику. Навески образца гранул (диаметр 10 мм, высота 8 мм) LiF (ТУ 6-09-3529-84) в количестве 2...3 г помещали в емкость – 2 и подсоединяли к коллектору экспериментальной установки. Емкость – 2, буферную емкость – 1 и коммуникации до емкости – 5 вакуумировали до остаточного давления не более 10 Па. После проверки на вакуумную плотность узлов установки в термостатах – 3 и – 5 устанавливали необходимые температуры. Образцы сорбента и емкость – 5 с HF термостатировали в течение 3 ч. При выходе на заданный режим питающие коммуникации, буферную емкость – 1 и коллектор заполняли HF до давления, равного давлению в емкости – 5. После прекращения падения давления в коммуникациях с емкостью – 2, которое было вызвано сорбцией HF, производили подачу последнего в емкость – 2. О насыщении образца (достижение равновесия) судили по прекращению падения давления в системе с отсеченной емкостью – 5 в течение 1 ч. После окончания эксперимента из емкости эвакуировали несорбированные пары HF, насыщенные гранулы LiF помещали в бюкс и взвешивали.

Экспериментальные исследования максимально возможной величины адсорбции (емкости гранулированного сорбента) были выполнены при условиях, в которых давление HF изменялось в пределах 1,33...33,25 кПа, при температуре сорбента 293, 303 и 313 К. Исследования проводили в условиях равновесия «газ – твердое». Равновесное давление HF над сорбентом при этих температурах находилось в пределах 173...798 Па.

Результаты экспериментальных исследований по определению максимальной емкости гранулированного сорбента на основе LiF по HF представлены в табл. 1. Каждый опыт проводили 4 раза.

Таблица 1. *Экспериментальные значения величины адсорбции HF на гранулированном LiF*

Температура сорбента, К	Давление HF, кПа	Экспериментальное значение равновесных величин адсорбции, г HF / г LiF				Среднее значение $\frac{n\text{ моль HF}}{\text{моль LiF}}$
293	1,33	0,57	0,51	0,61	0,56	0,73
	3,99	0,80	0,86	0,80	0,82	1,06
	13,30	1,04	1,10	0,97	1,04	1,35
	19,95	0,80	0,86	0,80	0,75	1,04
	33,25	0,80	0,86	0,80	0,75	1,04
303	1,33	0,35	0,30	0,36	0,34	0,44
	3,99	0,54	0,61	0,49	0,55	0,71
	13,30	0,80	0,80	0,78	0,79	1,03
	19,95	0,94	0,96	0,97	0,96	1,25
	33,25	1,07	1,10	1,03	1,07	1,39
313	1,33	0,18	0,14	0,21	0,18	0,23
	3,99	0,46	0,48	0,39	0,44	0,57
	13,30	0,72	0,72	0,72	0,72	0,94
	19,95	0,84	0,86	0,80	0,83	1,08
	33,25	1,02	1,10	0,98	1,03	1,34

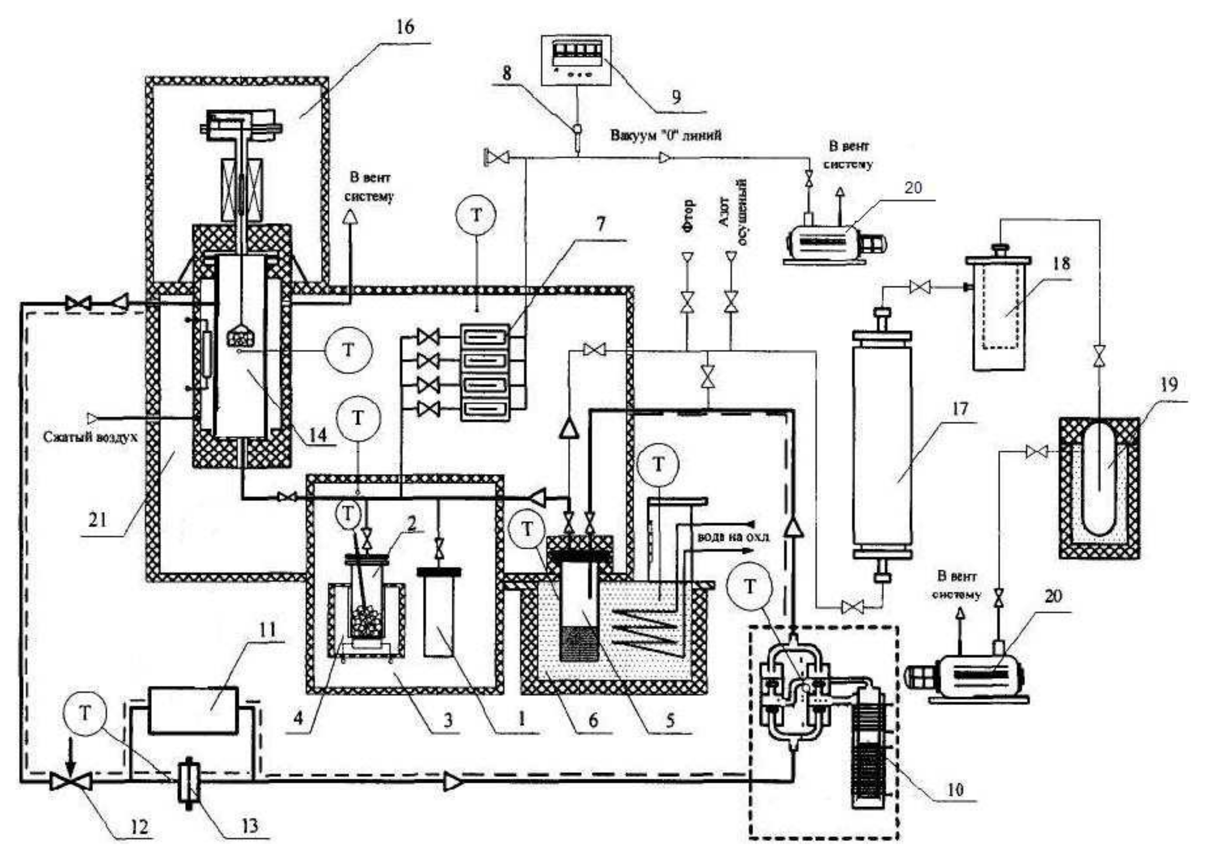


Рисунок. *Схема экспериментальной установки по изучению взаимодействия в гетерогенных системах «газ – твердое»: 1, 2) емкости, 3) термостат, 4) печь, 5) емкость с фторидом водорода, 6) жидкостной термостат, 7) дифференциальный манометр, 8) вентиль, 9) вакуумметр термопарный, 10) циркуляционный поршневой насос, 11) датчик измерения расхода, 12) вентиль тонкой регулировки, 13) сужающее устройство, 14) реактор, 15) весы с электромагнитной плунжерной системой, 16) воздушный термостат, 17) поглотительная колонна, 18) фильтр, 19) ловушка, 20) вакуумный насос, 21) воздушный термостат*

Из экспериментальных данных, приведенных в табл. 1, видно, что равновесное, т. е. максимальное насыщение гранул (максимальная величина адсорбции) зависит от условий проведения опыта: температуры и давления HF над насыщенными гранулами, а гидрофториды лития являются нестехиометрическими соединениями типа сольвата LiF·nHF, где n, в зависимости от условий проведения экспериментов (температуры и давления HF над LiF), изменяется в интервале 0,23...1,39. Этот вывод отличается от результатов, приведенных в работе [2], где утверждается, что существует только моногидрофторид лития.

Таким образом, с ростом внешнего парциального давления HF величина адсорбции его на LiF возрастает, а с ростом температуры уменьшается.

Непостоянность равновесной величины адсорбции в зависимости от условий делает необходимым, например, в кинетических исследованиях, для определения степени сорбции (завершенности процесса) находить максимальную (равновесную) величину адсорбции в каждом опыте.

В исследованиях по кинетике сорбции HF на гранулах LiF определяли динамическую величину адсорбции сорбента. В ходе экспериментов изучали изменение степени насыщения гранул LiF во времени (a_0), затем строили кинетические кривые в координатах $a_0-\tau$. Через 20...30 мин. кривая степени насыщения практически становилась горизонтальной. Достигнутая емкость сорбента определялась как динамическая величина адсорбции, табл. 2.

Таблица 2. *Зависимость максимальной величины динамической адсорбции фторида водорода на гранулах фторида лития (a_0=г HF/г LiF)*

Температура, К	Давление HF, кПа/a_0				
	1,33	3,99	13,300	19,95	33,25
293	0,435	0,614	0,777	0,818	0,867
303	0,270	0,418	0,613	0,711	0,824
313	0,140	0,351	0,554	0,645	0,784

Полученные экспериментальные данные (табл. 2), представленные в виде изотерм по величине адсорбции HF на гранулах LiF (a), показывают, что наблюдается четкая зависимость емкости LiF от равновесного давления HF и температуры сорбции. Эта зависимость достаточно хорошо аппроксимируются с помощью эмпирического уравнения Фрейндлиха [4], которое описывает зави-

симость величины адсорбции от давления HF при постоянной температуре:

$$a=mP^{n}, \quad (1)$$

где m и n – константы.

Данные табл. 2 позволили определить константы m и n уравнения Фрейндлиха и представить его при различных температурах в виде:

$$a=(0,151\pm0,027)\cdot P^{0,35} \quad \text{(при 293 K)},$$

$$a=(0,124\pm0,003)\cdot P^{0,35} \quad \text{(при 303 K)},$$

$$a=(0,110\pm0,001)\cdot P^{0,35} \quad \text{(при 313 K)}.$$

Полученные зависимости можно использовать при практических расчетах процессов сорбции HF на гранулах LiF.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Опаловский А.А., Федотова т.д. Физико-химическое исследование систем, содержащих фтористый водород и фториды щелочных металлов // Известия СО АН СССР. Серия химия. – 1968. – № 4. – С. 32–36.
2. Опаловский А.А., Федотова т.д. Гидрофториды. – Новосибирск: Наука, 1973. – 148 с.
3. Галкин Н.П., Зайцев В.А., Серегин М.Б. Улавливание и переработка фторсодержащих газов. – М.: Атомиздат, 1975 – 239 с.
4. Курс физической химии / Под ред. Я.И. Герасимова. – М.: Химическая литература, 1989. – 594 с.

УДК 543.544-414.2